

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/005597

International filing date: 18 March 2005 (18.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-082144
Filing date: 22 March 2004 (22.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 28 April 2005 (28.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

PCT/JP2005/005597
08. 4. 2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 3 月 2 2 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 8 2 1 4 4

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

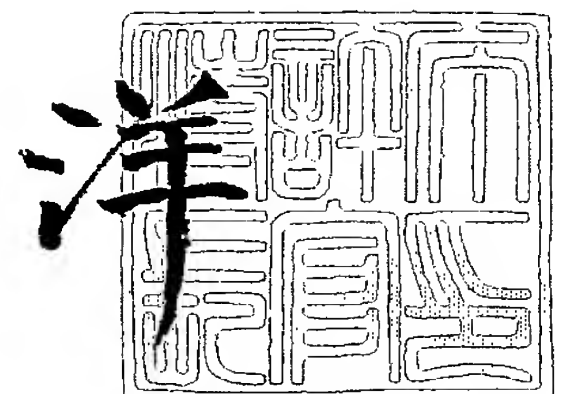
J P 2 0 0 4 - 0 8 2 1 4 4

出 願 人
Applicant(s): 住友化学株式会社

2 0 0 5 年 4 月 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 5 - 3 0 2 9 4 6 4

【書類名】 特許願
【整理番号】 P156937
【提出日】 平成16年 3月22日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C07D303/02
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 5 の 1 住友化学工業株式会社内
 【氏名】 石野 勝
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 5 の 1 住友化学工業株式会社内
 【氏名】 阿部川 弘明
【特許出願人】
 【識別番号】 000002093
 【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100093285
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 久保山 隆
 【電話番号】 06-6220-3405
【選任した代理人】
 【識別番号】 100113000
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 中山 亨
 【電話番号】 06-6220-3405
【選任した代理人】
 【識別番号】 100119471
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 榎本 雅之
 【電話番号】 06-6220-3405
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 010238
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0212949

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

過酸化物を用いてプロピレンのエポキシ化反応を行うことによりプロピレンオキシドを製造する際に用いる触媒であって、下記に示す値の X 線回折パターンを有し、かつ一般式 $x \text{TiO}_2 \cdot (1-x) \text{SiO}_2$ (式中 x は 0.0001 ~ 0.1 の数値を表す。) で表されるチタノシリケートであるプロピレンオキシド製造用触媒。

X 線回折パターン

格子面間隔 $d / \text{\AA}$ (オングストローム)

13.2 ± 0.6

12.3 ± 0.3

11.0 ± 0.3

9.0 ± 0.3

6.8 ± 0.3

3.9 ± 0.2

3.5 ± 0.1

3.4 ± 0.1

【請求項 2】

過酸化物が過酸化水素である請求項 1 記載の触媒。

【請求項 3】

200℃以上での焼成操作を有しない触媒製造工程により得られる請求項 1 記載の触媒。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のうちの一の請求項に記載の触媒の存在下、過酸化物を用いてプロピレンのエポキシ化反応を行うことによりプロピレンオキシドを得るプロピレンオキシドの製造方法。

【請求項 5】

溶媒にアルコールを用いる請求項 4 記載のプロピレンオキシドの製造方法。

【請求項 6】

溶媒に α -ブタノールを用いる請求項 4 記載のプロピレンオキシドの製造方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 プロピレンオキサイド製造用触媒及びプロピレンオキサイドの製造方法

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、プロピレンオキサイド製造用触媒及びプロピレンオキサイドの製造方法に関するものである。さらに詳しくは、本発明は、過酸化物を用いてプロピレンのエポキシ化反応を行うことによりプロピレンオキサイドを製造する際に用いる触媒であって、従来知られている触媒と同等以上の活性をもちながら、より複雑な工程を必要とせず、安価に調製できるという優れた特徴を有するプロピレンオキサイド製造用触媒及び該触媒を用いるプロピレンオキサイドの製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0 0 0 2】

過酸化物を用いてプロピレンのエポキシ化反応を行うことによりプロピレンオキサイドを製造する技術は公知である（たとえば、特許文献 1 参照。）。これらの公知技術においては、エポキシ化反応に用いられる触媒として、Ti（チタン）-MWW触媒を用いる方法等が開示されている。

【0 0 0 3】

しかしながら、従来の触媒は、触媒調製工程が長く複雑であるため、触媒コストの観点から不十分であるという問題点を有していた。

【0 0 0 4】

【特許文献 1】 特開 2 0 0 3 - 3 2 7 5 8 1 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 5】

かかる状況において、本発明が解決しようとする課題は、過酸化物を用いてプロピレンのエポキシ化反応を行うことによりプロピレンオキサイドを製造する際に用いる触媒であって、従来知られている触媒と同等以上の活性をもちながら、より複雑な工程を必要とせず、安価に調製できるという優れた特徴を有するプロピレンオキサイド製造用触媒及び該触媒を用いるプロピレンオキサイドの製造方法を提供する点にある。

【課題を解決するための手段】

【0 0 0 6】

すなわち、本発明のうち第一の発明は、過酸化物を用いてプロピレンのエポキシ化反応を行うことによりプロピレンオキサイドを製造する際に用いる触媒であって、下記に示す値の X 線回折パターンを有し、かつ一般式 $x \text{TiO}_2 \cdot (1-x) \text{SiO}_2$ （式中 x は 0.0001～0.1 の数値を表す。）で表されるチタノシリケートであるプロピレンオキサイド製造用触媒に係るものである。

X 線回折パターン

（格子面間隔 d / Å）

1 3.2 ± 0.6

1 2.3 ± 0.3

1 1.0 ± 0.3

9.0 ± 0.3

6.8 ± 0.3

3.9 ± 0.2

3.5 ± 0.1

3.4 ± 0.1

また、本発明のうち第二の発明は、上記の触媒の存在下、過酸化物を用いてプロピレンのエポキシ化反応を行うことによりプロピレンオキサイドを得るプロピレンオキサイドの製造方法に係るものである。

【発明の効果】

【0007】

本発明により、酸化物を用いてプロピレンのエポキシ化反応を行うことによりプロピレンオキサイドを製造する際に用いる触媒であって、従来知られている触媒と同等以上の活性をもちながら、より複雑な工程を必要とせず、安価に調製できるという優れた特徴を有するプロピレンオキサイド製造用触媒及び該触媒を用いるプロピレンオキサイドの製造方法を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明の触媒は、下記に示す値のX線回折パターンを有するものである。

X線回折パターン

(格子面間隔 d / Å)

13.2 ± 0.6

12.3 ± 0.3

11.0 ± 0.3

9.0 ± 0.3

6.8 ± 0.3

3.9 ± 0.2

3.5 ± 0.1

3.4 ± 0.1

これらのX線回折パターンは、銅K-アルファ放射線を使用した一般的なX線回折装置を用いて測定することができる。

【0009】

本発明の触媒は、上記の全てのX線回折パターンを有するものである。本発明においては、通常、上記格子面間隔においてX線回折ピーク強度が極大値を示すが、X線回折ピークが重なった場合は、ショルダーピークとして検出される場合もある。

【0010】

上記のX線回折パターンのうち、 $d = 13.2 \pm 0.6$ Åのピークは本発明の触媒に特徴的なものである。 $d = 13.2 \pm 0.6$ Åのピークは、一般的なX線回折装置で用いられる銅K- α 放射線を用いた場合、 2θ (θ はBragg角) = 6.7° 付近にピークを持つが、このピークは、例えば触媒, 158, vol 43, (2001)に記載されているように、002面由来のピークであり、MWW型層状前駆体の層構造による特有のものであることが知られている。

【0011】

本発明の触媒は、一般式 $x\text{TiO}_2 \cdot (1-x)\text{SiO}_2$ (式中 x は 0.0001 ~ 0.1 の数値を表す。) で表されるチタノシリケートである。

【0012】

本発明の製造方法について、説明する。

【0013】

本発明による触媒の製造方法としては、例えばTi-MWWゼオライトの層状前駆体として、Chemistry Letters, 774-775, (2000) や公開特許公報2003-32745号、あるいはChemical Communication, 1026-1027, (2002) 等に記載されている方法が知られている。すなわち、第一の方法は、構造規定剤、チタン含有化合物、硼素含有化合物、ケイ素含有化合物及び水を含む混合物を加熱してTi-MWW前駆体を得る。一般的にTi-MWW前駆体は細孔内の構造規定剤を除去した後、触媒として使用される。

【0014】

第二の方法は、構造規定剤、硼素含有化合物、ケイ素含有化合物及び水を含む混合物を加熱してB(ホウ素)MWW前駆体を得、好ましくはMWW前駆体は細孔内の構造規定剤を除去した後、焼成してB(ホウ素)-MWWを得る。得られたB(ホウ素)-MWWを酸により脱ホウ素した後、構造規定剤、チタン含有化合物、水を加えた混合物を加熱

してTi-MWW前駆体を得ることもできる。一般的にTi-MWW前駆体は細孔内の構造規定剤を除去し、乾燥した後、触媒として使用される。

【0015】

構造規定剤としては、ピペリジン、ヘキサメチレンイミン等があげられる。チタン含有化合物としては、テトラ-n-ブチルオルソチタネート等のテトラアルキルオルソチタネートや、ハロゲン化チタン等があげられる。硼素含有化合物としては、ホウ酸等があげられる。ケイ素含有化合物としては、テトラエチルオルソシリケート等のテトラアルキルオルソシリケートやヒュームドシリカ等があげられる。

【0016】

構造規定剤、チタン含有化合物、硼素含有化合物、ケイ素含有化合物及び水を含有する混合物を加熱温度は、通常100℃～200℃で行われる。混合液の加熱の昇温速度は、通常0.01℃/分～2℃/分である。加熱時間は、通常2時間～240時間程度で行われる。加熱方法は、混合物の自圧下を実施される水熱合成法が一般に知られている。水熱合成法は、バッチ方式が多く用いられるが、流通方式でも構わない。

【0017】

また、創立45周年記念大阪大会特別講演招待講演第33回石油・石油化学討論会講演要旨、77、(2003)に記載されているように、構造規定剤、チタン含有化合物、硼素含有化合物、ケイ素含有化合物及び水を含有する混合物に、MWWゼオライトを種結晶として加えたり、弗酸を加えることもできる。

【0018】

Ti-MWW前駆体は細孔内の構造規定剤の除去方法としては、硝酸、硫酸等の酸で処理する方法が知られている。Ti-MWW前駆体は、酸で処理した後、ろ過等により、酸と分離し、必要に応じて、水洗し、乾燥して触媒として使用される。

【0019】

Ti-MWWを触媒として用いる場合は、乾燥後、結晶化の為に十分な焼成が必要であるが、本発明においては、必ずしも焼成は必要ではないし、結晶化に十分な焼成を行う為には、その分のコストが必要となり、本発明の効果を損ねる。本発明の触媒は、焼成を十分に行わないことにより安価に製造することができる。特に200℃以上での焼成操作を有しないことにより本発明の触媒をより安価に製造することができる。

【0020】

乾燥温度は一般的に20℃以上200℃未満である。乾燥温度が高すぎると、より加熱の為にエネルギーコストが必要になる。乾燥温度が低すぎると乾燥に時間が掛かり、生産効率が下がるため、コストがかかる。

【0021】

乾燥方法には、乾燥器で加熱する方法、加熱したガスを送風して乾燥させる方法、スプレードライヤーを用いて1～1000μm程度の粒子に成型しながら乾燥する方法等が知られている。スプレードライヤーを用いる場合、熱風の入口温度が200℃を超えることがあるが、これは、液を蒸発させるために必要な熱であり、熱風出口温度は200℃未満が一般的であるため、本発明の効果を損なうものではない。

【0022】

スプレードライヤーを用いる乾燥方法は、スラリー反応装置や流動層反応装置に該触媒を用いる場合に、乾燥と同時に成型できるため好ましい。

【0023】

乾燥時の温度を200℃より高くし、さらにその高い温度を長時間保持することにより、ゼオライトの科学と工学（講談社サイエンティフィク、10、(2000)）に記載されているように、層間が脱水縮合され、MWW構造が形成されることが知られている。すなわちMWW構造への結晶化が起きている。MWW構造への結晶化が起こったことは、X線回折パターンを測定することにより確認できる。即ち、銅K-α放射線を用いた場合、図2に示すようなX線回折パターンが得られることにより確認できる。得られるX線回折パターンでは、格子面間隔 $d = 13.2 \pm 0.6 \text{ \AA}$ に由来する $2\theta = 6.7^\circ$ 近傍のピーク

クが消失していることにより確認できる。

【0024】

これは、焼成と呼ばれており、乾燥とは区別されている。MWW前駆体からMWW構造への結晶化はこの焼成が最も簡便な方法として知られている。即ち、MWW前駆体を十分に焼成することにより、MWW前駆体の層間が脱水縮合されて結晶化が進み、MWW構造が形成される。公開特許公報2003-32745号には、焼成温度は、好ましくは200℃～700℃、最も好ましくは400℃～600℃であると記載されている。焼成時間は、一般に1時間から100時間程度である。焼成温度を低くすると単位時間あたりのエネルギーが少なくて済むが、長い焼成時間が必要となり、生産効率が下がるため、その分コストが必要となる。

【0025】

本発明の触媒は、MWW前駆体からMWW構造への結晶化が不必要であるため、触媒製造時の十分な焼成は不必要である。特に本発明の触媒は、200℃以上での焼成操作を有しない触媒製造工程により最適に製造される。200℃以上での焼成操作を用いないことにより、触媒製造コストがより安価になる。

【0026】

本発明の触媒は、例えば触媒，158，vol43，(2001)に記載されているように、触媒の調製条件により、得られるX線回折パターンのピーク強度が大きく異なり、シャープで強い強度のピークが得られる場合もあるが、本発明の図1のような、MWW構造と比較して弱くブロードなピークしか得られない場合もあることが知られている。しかし、驚くべきことに、本発明の触媒は、弱くブロードなピークしか得られないに場合においても、高い触媒活性を維持することができる。

【0027】

本発明の触媒は、過酸化物を用いてプロピレンのエポキシ化反応を行うことによりプロピレンオキサイドを製造する際に用いる触媒である。

【0028】

過酸化物としては、過酸化水素等の無機過酸化物及びクメンパイドロパーオキサイド等の有機過酸化物を用いることができる。これらのうちでは、原料の入手が容易な過酸化水素が好ましい。

【0029】

本発明の触媒の存在下、過酸化物を用いてプロピレンのエポキシ化反応を行うことによりプロピレンオキサイドを得るプロピレンオキサイドの製造方法について説明する。

【0030】

本発明は、溶媒の存在下に反応を行うこともできる。使用される溶媒としては水溶媒、有機溶媒、超臨界流体等があげられる。有機溶媒としては、t-ブタノール等のアルコール、アセトン等のケトン化合物、メチル-t-ブチルエーテル等のエーテル化合物、酢酸エチル等のエステル化合物、アセトニトリル，プロピオニトリル等のニトリル化合物、n-ヘプタン等の脂肪族炭化水素、トルエン，クメン等芳香族炭化水素、1，2-ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素等、種々の有機化合物があげられる。超臨界流体としては、二酸化炭素があげられる。好ましい溶媒としては、アルコール溶媒があげられ、好ましいアルコール溶媒としてはt-ブタノールがあげられる。

【0031】

本発明に用いられる触媒は、水素を除く元素の数が4以上の大きな分子を持つ化合物を溶媒に用いた場合に、Ti-MWW触媒に比べて特に高い活性を得ることができる。

【0032】

本発明に用いられる過酸化水素の供給方法としては、予め製造した過酸化水素溶液を供給する方法、あるいは反応系内で過酸化水素を合成して供給する方法があげられる。反応系内で過酸化水素を合成する方法としては、水素および酸素から、系内でPd、Au等の過酸化水素を合成する遷移金属触媒を本発明による触媒に担持或いは混合して使用することにより、過酸化水素を合成する方法があげられる。

【0033】

本発明に用いられるクメンパイドロパーオキシサドの供給方法としては、クメンを酸素で酸化して得たクメンパイドロパーオキシサドを供給方法する方法があげられる。

【0034】

本発明によるプロピレンのエポキシ化反応は、反応温度は通常 0℃ないし 150℃、反応圧力は通常 0.1 MPa から 20 MPa で行われる。

【0035】

反応方法としては、固定床流通反応方式あるいはスラリー反応方式があげられる。

【実施例】

【0036】

次に本発明を実施例により説明する。

実施例 1

本発明を実施例により説明する。即ち、室温、Air 雰囲気下、オートクレーブにピペリジン 9.1 kg、純水 25.6 kg、ホウ酸 6.2 kg、TBOT（テトラ n-ブチルオルソチタネート）0.54 kg、ヒュームドシリカ（cab-o-sil M7D）4.5 kg からなるゲルを攪拌しながら調製し、1.5 時間熟成させた後、密閉した。さらに攪拌しながら 10 時間かけて昇温した後、170℃で 168 時間保持することで、水熱合成を行い、懸濁溶液を得た。得られた懸濁溶液をろ過した後、ろ液が pH 10 付近になるまで水洗した。つぎにろ塊を 50℃で乾燥し、未だ水を含んだ状態の白色粉末を得た。得られた粉末 350 g に 13 重量%の硝酸 3.5 L を加え、20 時間リフラックスさせた。次いで、ろ過し、中性付近まで水洗し、50℃で十分乾燥して 98 g の白色粉末を得た。この白色粉末を銅 K-アルファ放射線を使用した X 線回折装置を用いて X 線回折パターンを測定した結果、図 1 に示す X 線回折パターンが得られ、Ti（チタン）-MWW 前駆体であることが確認された。

【0037】

2θ/°	格子面間隔 d/Å
6.82	13.0
7.23	12.2
7.97	11.1
9.78	9.0
12.9	6.8
22.7	3.9
25.2	3.5
26.2	3.4

【0038】

この Ti（チタン）-MWW 前駆体触媒を用いて反応を行った。すなわち、36% H₂O₂ 水溶液と t-ブタノールと純水をよく混合し、H₂O₂ : 5 重量%、水 : 47.5 重量%、t-ブタノール : 47.5 重量% 溶液を調製した。調製した溶液 12 g と粉碎した Ti（チタン）-MWW 前駆体触媒 0.010 g を 50 ml ステンレスオートクレーブに充填した。次にオートクレーブを氷浴上に移し、液化プロピレン 10 g を充填した。さらに窒素で 2 MPa-G まで昇圧した。オートクレーブを内温 40℃になるようにアルミニウム製ブロックバスに入れ、内温がおよそ 35℃まで上昇する 5 分後を反応開始とした。反応開始 1 h 後、オートクレーブを湯浴から取り出し、サンプリングを行った。サンプリング開始時の圧力は 2.6 MPa-G であった。分析はガスクロマトグラフィを用いて行なった。その結果、単位触媒重量あたりのプロピレンオキシド生成活性は、0.781 mol · h⁻¹ · g⁻¹ であった。

【0039】

実施例 2

約 36% H₂O₂ 水溶液とアセトニトリルと純水をよく混合し、H₂O₂ : 5 重量%、水 : 47.5 重量%、アセトニトリル : 47.5 重量% に調製した溶液を用いた以外、実

施例 1 で使用した触媒を用い、実施例 1 と同様に反応を行った。その結果、単位触媒重量あたりのプロピレンオキシド生成活性は、 $0.319 \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ であった。

【0040】

比較例 1

実施例 1 で用いた Ti (チタン) -MWW 前駆体を 530°C で 6 時間焼成し、Ti (チタン) -MWW 触媒粉末を得た。得られた粉末が MWW 構造を持つことは、実施例 1 と同様に X 線回折装置を用いて X 線回折パターンを測定することにより確認した (図 2)。

【0041】

$2\theta / ^\circ$	格子面間隔 $d / \text{\AA}$
7.24	12.2
8.02	11.0
9.94	8.9
12.9	6.8
22.8	3.9
25.2	3.5
26.2	3.4

【0042】

得られた Ti (チタン) -MWW 触媒 0.010 g と、 H_2O_2 : 5 重量%、水 : 47.5 重量%、 t -ブタノール : 47.5 重量% 溶液を調製した溶液を用い、実施例 1 と同様の手順で触媒評価試験を行った。その結果、単位触媒重量あたりのプロピレンオキシド生成活性は、 $0.309 \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ であった。

【0043】

比較例 2

比較例 1 で用いた Ti (チタン) -MWW 触媒を用いた以外、実施例 2 と同様に触媒評価試験を行った。その結果、単位触媒重量あたりのプロピレンオキシド生成活性は、 $0.300 \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ であった。

【図面の簡単な説明】

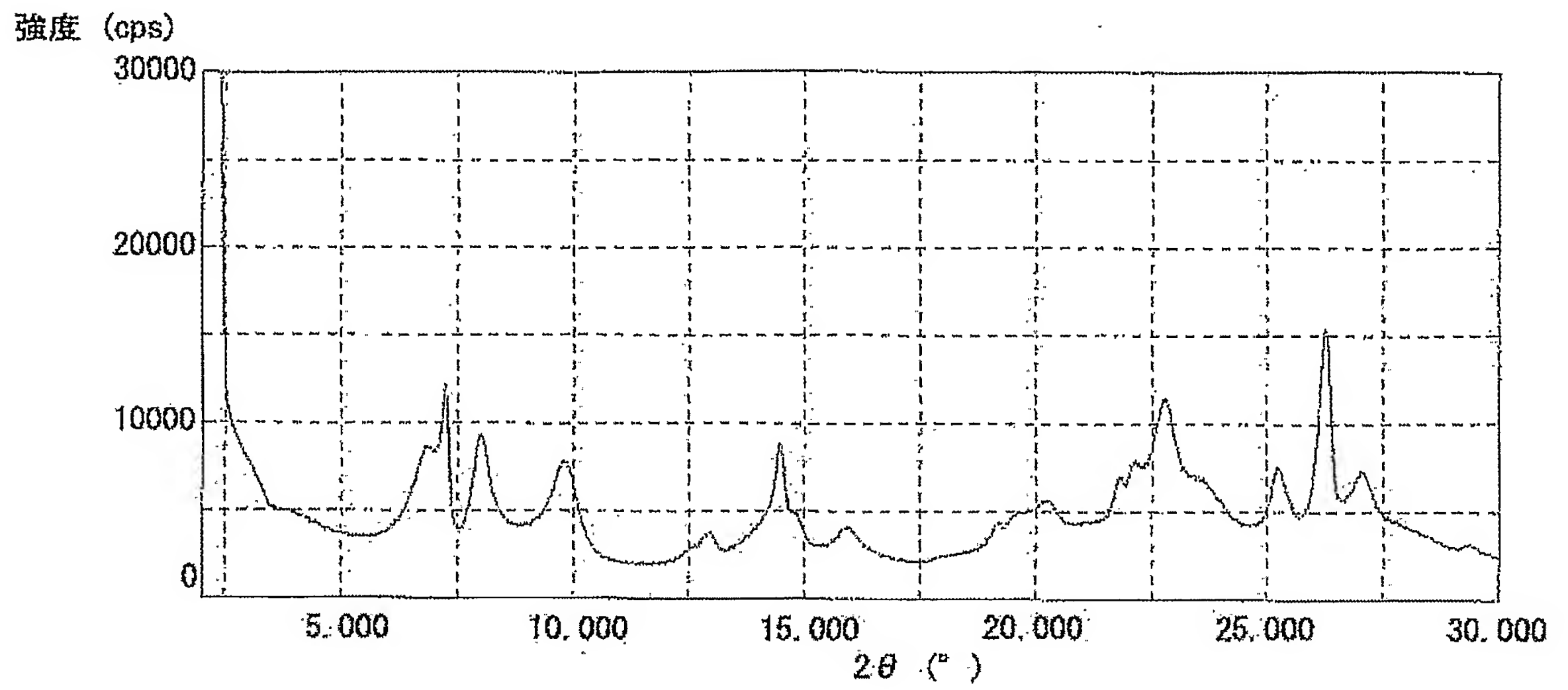
【0044】

【図 1】 実施例 1 で用いた Ti (チタン) -MWW 前駆体触媒の X 線回折パターンを示すチャートである。

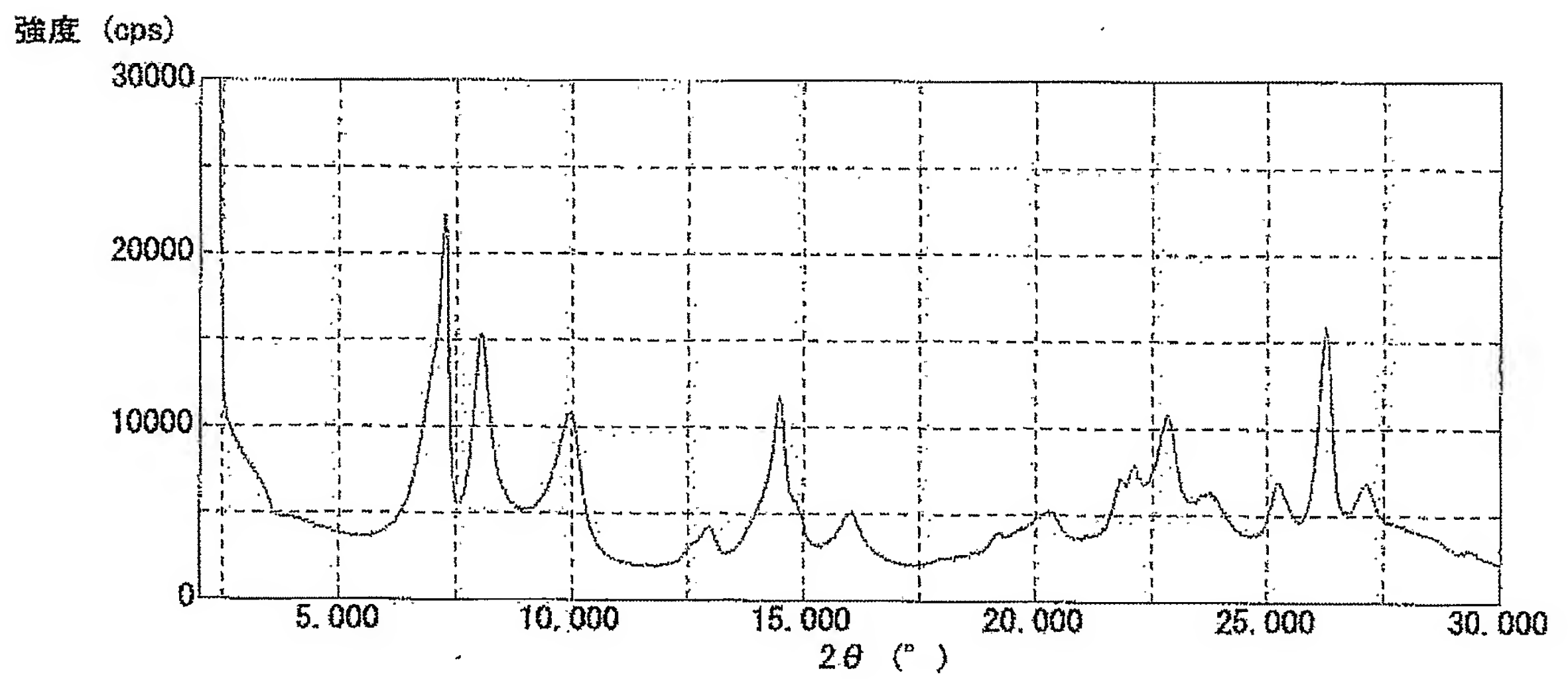
【図 2】 比較例 1 で用いた Ti (チタン) -MWW 触媒の X 線回折パターンを示すチャートである。

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 酸化物を用いてプロピレンのエポキシ化反応を行うことによりプロピレンオキサイドを製造する際に用いる触媒であって、従来知られている触媒と同等以上の活性をもちながら、より複雑な工程を必要とせず、安価に調製できるという優れた特徴を有するプロピレンオキサイド製造用触媒及び該触媒を用いるプロピレンオキサイドの製造方法を提供する。

【解決手段】 下記に示す値の X 線回折パターンを有し、かつ一般式 $x \text{TiO}_2 \cdot (1-x) \text{SiO}_2$ (式中 x は 0.0001 ~ 0.1 の数値を表す。) で表されるチタノシリケートであるプロピレンオキサイド製造用触媒。

X 線回折パターン

(格子面間隔 $d / \text{\AA}$)

1 3.2 ± 0.6

1 2.3 ± 0.3

1 1.0 ± 0.3

9.0 ± 0.3

6.8 ± 0.3

3.9 ± 0.2

3.5 ± 0.1

3.4 ± 0.1

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 4 - 0 8 2 1 4 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 2 0 9 3]

- 1 . 変 更 年 月 日 1 9 9 0 年 8 月 2 8 日
 [変 更 理 由] 新 規 登 録
 住 所 大 阪 府 大 阪 市 中 央 区 北 浜 4 丁 目 5 番 3 3 号
 氏 名 住 友 化 学 工 業 株 式 会 社

- 2 . 変 更 年 月 日 2 0 0 4 年 1 0 月 1 日
 [変 更 理 由] 名 称 変 更
 住 所 変 更
 住 所 東 京 都 中 央 区 新 川 二 丁 目 2 7 番 1 号
 氏 名 住 友 化 学 株 式 会 社